

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268307  
 (43)Date of publication of application : 24.09.1992

(51)Int.CI. C08F 10/00  
 C08F 4/642

(21)Application number : 03-294686 (71)Applicant : HOECHST AG  
 (22)Date of filing : 11.11.1991 (72)Inventor : WINTER ANDREAS  
 ANTBERG MARTIN  
 SPALECK WALTER  
 ROHRMANN JUERGEN  
 DOLLE VOLKER

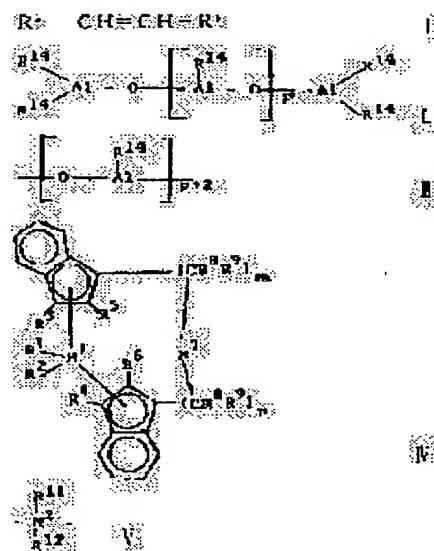
(30)Priority  
 Priority number : 90 4035886 Priority date : 12.11.1990 Priority country : DE

## (54) PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT OLEFIN POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high molecular weight polymer having good particle morphology in high yield by (co)polymerizing an olefin in the presence of a catalyst composed of an aluminoxane and a specific metallocene.

CONSTITUTION: In polymerizing an olefin of formula I (wherein Ra, Rb are each H, a 1-14C hydrocarbon group, Ra and Rb form a ring with the atom to be linked with) in the solution/suspension state or in the gas phase under the conditions of -60 to 200° C and 0.5-100 bar in the presence of a catalyst composed of a metallocene and an aluminoxane of a linear type of formula II (wherein R14 is a 1-6C alkyl, a 6-18C aryl, H; (p) is 2-50) and/or of a cyclic type of formula III (wherein R14 and (p) are the same as defined above), the metallocene of formula IV (wherein M1 is Zr, Hf, etc.; R1, R2 are each H, a 1-10C alkyl, a halogen, etc.; R3, R4 are each H, a halogenated 1-10C alkyl, etc.; R5, R6 are the same as R3, R4 excluding H; R7 is a group of formula V, etc.; R11, R12 are each H, a halogen, etc.; M2 is Si, Ge, etc.; m+n is 0-2) is used for obtaining the objective high molecular weight olefin polymer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]  
 [Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268307

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 10/00  
4/642

識別記号  
M F G

庁内整理番号  
9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全16頁)

(21)出願番号 特願平3-294686  
(22)出願日 平成3年(1991)11月11日  
(31)優先権主張番号 P 4 0 3 5 8 8 6 0  
(32)優先日 1990年11月12日  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 590000145  
ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア  
ム・マイン(番地無し)  
(72)発明者 アンドレアス・ウインター  
ドイツ連邦共和国、グラースヒュッテン  
ノタウヌス、タウヌスブリック、10  
(72)発明者 マルティン・アントベルク  
ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム  
タウヌス、ザツハゼンリング、10  
(74)代理人 弁理士 江崎 光史(外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子量オレフィンポリマーの製造方法

(57)【要約】

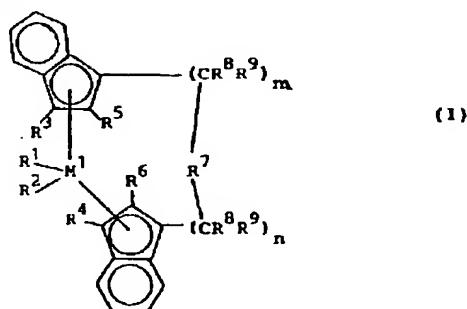
【目的】高分子量オレフィンポリマーの製造

【構成】アルミノキサンと式

【化1】

触媒系をオレフィンの重合に使用する。

【効果】高分子量で且つ高い立体特異性のポリマーが  
得られる。



[M<sup>1</sup>はZrまたはHf、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はアルキルまたはハロゲンで、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素で、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はアルキルまたはハロアルキルで、-(CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)-R<sup>7</sup>-(CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)-は単一または複数の構成員の鎖であり、その際R<sup>7</sup>は(置換された)ヘテロ原子でありそしてm+nは0または1である。]で表されるメタロセンとより成る非常に高活性の

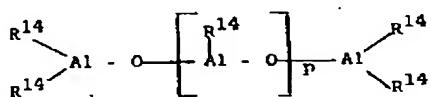
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式  $R - CH=CH - R$ 

〔式中、R およびR は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数1～14の炭化水素基であるかまたはR およびR はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。〕で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態または気相で-60～200℃の温度、0.5～100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと式II

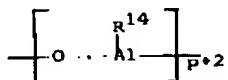
## 【化1】



〔式中、R<sup>14</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基または水素原子でありそしてpは2～50の整数である。〕で表される線状の種類および/または式II

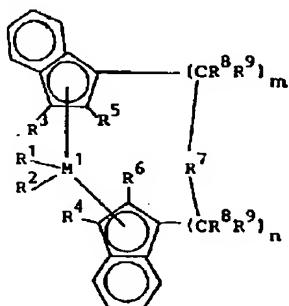
I

## 【化2】



〔式中、R<sup>14</sup>およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィンポリマーを製造する方法において、メタロセンが式I

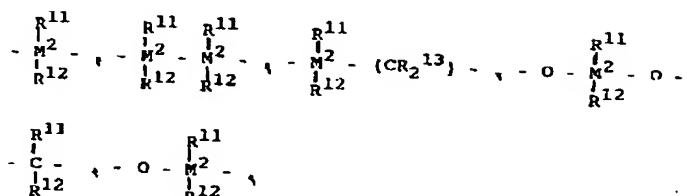
## 【化3】



30

(II)

\*



=BR<sup>11</sup>、=AlR<sup>11</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>11</sup>、=CO、=PR<sup>11</sup>または=PR(O)R<sup>11</sup>であり、その際R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数

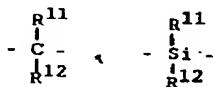
50

6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたはR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>11</sup>とR<sup>13</sup>とはそ

それぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、 $M^2$  は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、 $R^8$  および $R^9$  は互いに同じでも異なっていてもよく、 $R^{11}$  について記載した意味を有しそして $m$  および $n$  は互いに同じでも異なっていてもよく、0、1または2であり、 $m+n$  は0、1または2である。) で表される化合物であることを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 式I中、 $M^1$  は $Z^1$  または $H^1$  であり、 $R^1$  および $R^2$  は互いに同じでも異なっていてもよく、メチル基または塩素原子であり、 $R^3$  および $R^4$  は水素原子であり、 $R^5$  および $R^6$  は互いに同じでも異なっていてもよく、メチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 $R^7$  は

【化5】



で表される基でありそして $n+m$  は0または1である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 式Iの化合物がrac-ジメチルシリル-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライド、rac-エチレン-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリル-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチル、rac-フェニル(メチル)シリル-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジフェニルシリル-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライド、rac-メチルエチレン-(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドまたはrac-ジメチルシリル-(2-エチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一つに記載の式Iのメタロセンを、オレフィンポリマーの製造で触媒として使用する方法。

【請求項5】 請求項1～3の何れか一つに記載の方法で製造され得るオレフィンポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高いアシソタクチシティ、狭い分子量分布および高分子量を有するオレフィンポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子量のポリオレフィンは、フィルム、シートまたは大きな中空製品、例えばパイプ類または成形体の製造に特に重要である。

【0003】 文献に、ビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニウム-アルキルまたは-ハロゲン化物を基礎

とする可溶性メタロセン化合物がオリゴマーのアルミニキサン類と組合せて開示されている。この系にて、エチレンおよびプロピレンを中くらいの活性にて重合することができるが、アイソタクチック-ポリプロピレンは得られない。

【0004】 ビス-(シクロペンタジエニル)-チタニウム-ジフェニル/メチル-アルミニキサンなる触媒系がプロピレンをステレオブロックポリマー、即ち比較的長いまたは比較的短いアイソタクチックセグメントを持つポリプロピレンに転化できることも公知である(米国特許第4,522,982号明細書参照)。この触媒系の本質的欠点は、重合温度(0℃～-60℃)が工業的大規模に不適切でありそして全く不満足な触媒活性であるという事実にある。

【0005】 アイソタクチック-ポリプロピレンは、エチレンビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウム-ジクロライドとアルミニキサンとによって懸濁重合で製造できる(ヨーロッパ特許出願公開第185,918号明細書参照)。このポリマーは狭い分子量分布を有しており、これはある用途、例えば高性能射出成形体に有利である。

【0006】 同時にこの触媒系は沢山の欠点を有している。

【0007】 この重合は、費用の掛かる操作によって精製そして湿気および酸素が除かれるトルエン中で実施される。更に、ポリマーの嵩密度が非常に低くそして粒子形態および粒度分布が不満足である。しかしながら公知のこの方法の特別な欠点は、工業的に興味のもてる重合温度では、許容できない低分子量のポリマーしか製造できない点である。

【0008】 メタロセンのアルミニキサンでの特別な予備活性化法も提案されており、この方法は触媒系の活性を顕著に増加させそしてポリマーの粒度形態を本質的に改善する(ドイツ特許第3,726,067号明細書)。この予備活性化は分子量を増加させるが、本質的な増加は達成できない。

【0009】 高メタロセン活性の特別なヘテロ原子ブリッジのメタロセンを使用することによって、更なる—しかし未だ不十分な—分子量増加が実現できる(ヨーロッパ特許出願公開第0,336,128号明細書)。

【0010】 エチレン-ビス-インデニル-ハフニウム-ジクロライドおよびエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ハフニウム-ジクロライドおよびメチルアルミニキサンを基礎とする触媒も公知であり、これによって比較的高分子量のポリプロピレンを懸濁重合によって製造できる[J. A. Ewen等、J. Am. Chem. Soc. 109(1987)、6544参照]。しかしながら工業的に適切な重合条件のもとでは、このように製造されるポリマーの粒子形態が不満足でありそして使用する触媒の活性が比較

的に低い。高い触媒費用の関係で、これらの系を用いたのでは経済的な重合が不可能である。

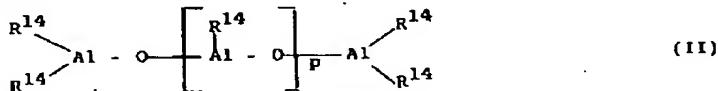
## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好な粒子形態および高分子量のポリマーを高収率で製造する触媒を見出すことである。

## 【0012】

【課題を解決する為の手段】この課題は、リガンド領域において特定の方法で置換された橋掛けメタロセン系を使用して達成できることを見出した。

## 【0013】従って本発明は、式



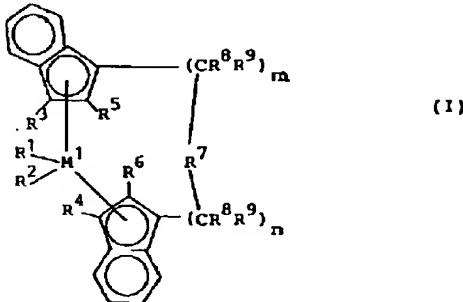
【0015】【式中、R<sup>14</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基または水素原子でありそしてpは2～50の整数である。】で表される線状の種類および※



【0017】【式中、R<sup>14</sup>およびpは上記の意味を有する。】で表される環状の種類のアルミニノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィンポリマーを製造する方法において、メタロセンが式I

## 【0018】

## 【化8】



【0019】【式中、M<sup>1</sup>は周期律表の第IVb、第Vbまたは第Vb族の金属であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに同

\* R - CH=CH-R

【式中、R およびR は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数1～14の炭化水素基であるかまたはR およびR はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。】で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で-60～200℃の温度、0.5～100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと式II

## 【0014】

## 【化6】

10



※/または式III

## 【0016】

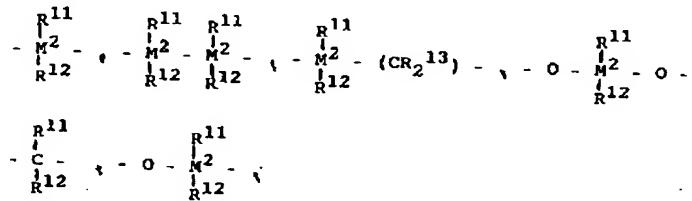
## 【化7】

★じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、-NR<sub>2</sub><sup>10</sup>、-SR<sup>10</sup>、-OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>、-S<sub>2</sub>IR<sub>3</sub><sup>10</sup> または-PR<sub>2</sub><sup>10</sup> 基であり、その際R<sup>10</sup>はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> は互いに同じでも異なっていてもよく、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> は水素原子でないという条件のもとでR<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> について記載した意味を有し、R<sup>7</sup> は

30

## 【0020】

## 【化9】



【0021】=BR<sup>11</sup>、=AlR<sup>11</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>11</sup>、=CO、=PR<sup>11</sup>または=P(O)R<sup>11</sup>であり、その際R

11、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、

炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたはR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>11</sup>とR<sup>13</sup>とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、M<sup>1</sup>は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、R<sup>11</sup>について記載した意味を有しそしてmおよびnは互いに同じでも異なっていてもよく、0、1または2であり、m+nは0、1または2である。】で表される化合物であることを特徴とする、上記方法に関する。

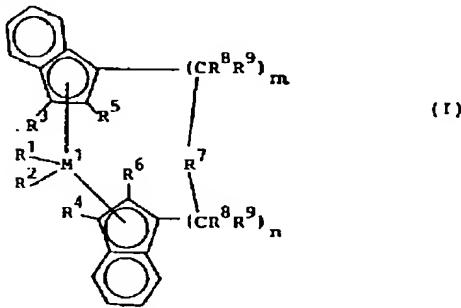
【0022】アルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基である。ハロゲン(ハロゲン化)は弗素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子、特に弗素原子または塩素原子である。

【0023】本発明は更に、上記方法で製造されるポリオレフィンにも関する。

【0024】本発明の方法の為に使用される触媒は、アルミニノキサンおよび式I

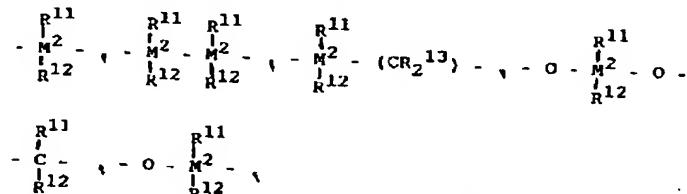
【0025】

【化10】



【0026】で表されるメタロセンより成る。

【0027】式I中、M<sup>1</sup>は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIIb族の金属であり、例えばチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、\*



【0033】=BR<sup>11</sup>、=A<sub>1</sub>R<sup>11</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>11</sup>、=CO、=PR<sup>11</sup>または=P(O)R<sup>11</sup>であり、その際R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、特に炭素原子数1～4のアルキル基、特にメ

\*クロム、モリブデンまたはタンクスチル、特にジルコニウム、ハフニウムまたはチタニウムである。

【0028】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1～3のアルコキシ基、炭素原子数6～10、殊に6～8のアリール基、炭素原子数6～10、殊に6～8のアリールオキシ基、炭素原子数2～10、殊に2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40、殊に7～10のアリールアルキル基、炭素原子数7～40、殊に7～12のアルキルアリール基、炭素原子数8～40、殊に8～12のアリールアルケニル基またはハロゲン原子、特に塩素原子である。

【0029】R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、特に弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、特に炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、特に6～8のアリール基、-NR<sub>2</sub><sup>10</sup>、-SR<sup>10</sup>、-OS<sub>13</sub><sup>10</sup>、-S<sub>13</sub><sup>10</sup>または-PR<sub>2</sub><sup>10</sup>基であり、その際R<sup>10</sup>はハロゲン原子、特に塩素原子、または炭素原子数1～10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1～3のアルキル基、または炭素原子数6～10のアリール基、特に6～8のアリール基である。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は特に水素原子であるのが好ましい。

【0030】R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じであり、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は水素原子でないという条件のもとでR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>について記載した意味を有する。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は好ましくは、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルまたはトリフルオロメチル、特にメチルである。

【0031】R<sup>7</sup>は

【0032】

【化11】

チル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、好ましくはCF<sub>3</sub>基、炭素原子数6～10のアリール基、好ましくは炭素原子数6～8のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、好ましくはベンタフルオロフェニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1～4のアルコキシ基、特にメト

9

キシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、好ましくは炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、好ましくは炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、好ましくは炭素原子数8～12のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基、好ましくは炭素原子数7～12のアルキルアリール基であるかまたはR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>11</sup>とR<sup>13</sup>とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよい。

【0034】M<sup>2</sup>は珪素、ゲルマニウムまたは錫、特に珪素またはゲルマニウムである。

\* 10

\* 【0035】R<sup>7</sup>は=CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、=SIR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、=GeR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-O-、-S-、=SO、=PR<sup>11</sup>または=P(O)R<sup>11</sup>であるのが有利である。

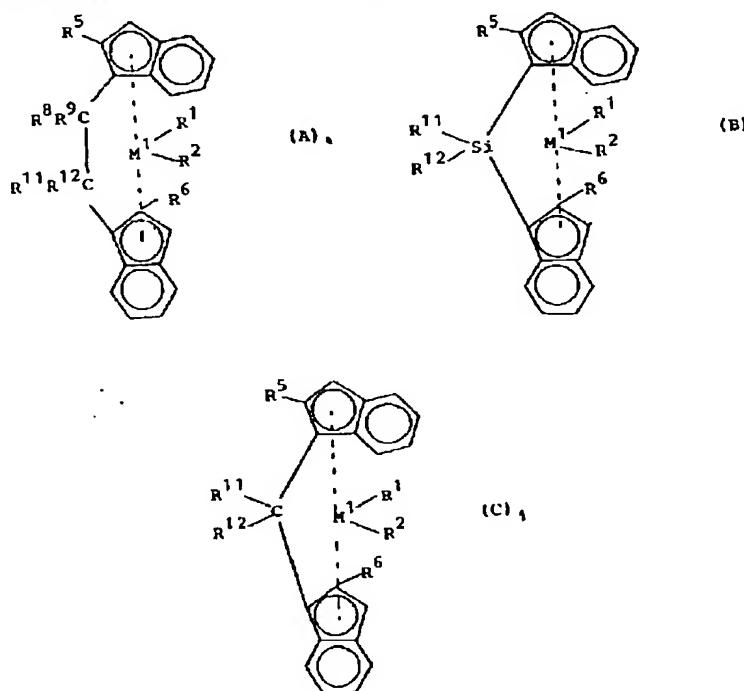
【0036】R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、R<sup>11</sup>と同じ意味を持つ。

【0037】mおよびnは互いに同じでも異なっていてもよく、0、1または2、殊に0または1であり、m+nは0、1または2、殊に0または1である。

【0038】従って、特に有利なメタロセンは式

【0039】

【化12】



【0040】〔式中、M<sup>1</sup>はZrまたはHfであり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はメチル基または塩素原子であり、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>12</sup>が上記の意味を有する。〕で表されるA、BおよびCの化合物であり、中でも実施例に具体的に記載した化合物が特に好ましい。

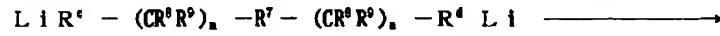
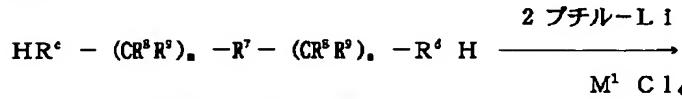
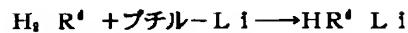
【0041】対掌性メタロセン類は、ラセミ体として、高アイソタクチックポリ-1-オレフィンの製造に使用される。しかしながら純粋なR型またはS型を使用することも可能である。光学活性ポリマーがそれらの純粋な立体異性体の状態で製造できる。しかしながらメタロ

40

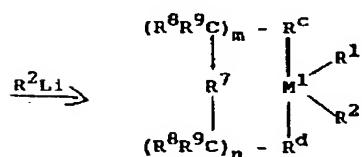
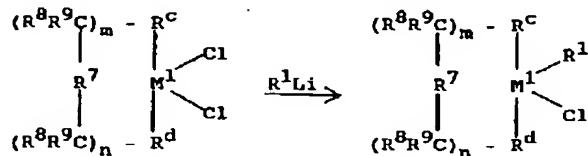
セン類のメソ型は、この混合物中の重合活性中心（金属原子）が該中心金属の所で鏡面对称である為にもはや対掌性でなくそしてそれ故に高アイソタクチックポリマーを製造することができないので分離するべきである。もしメソ型を分離しない場合には、アタックチックポリマーがアイソタクチック性ポリマーの他に生じる。ある用途——例えば柔軟な成形体——にとっては、このことは全く望ましいことである。

【0042】立体異性体の製法は原則として公知である。

【0043】上に記載したメタロセンは以下の反応式に従って製造できる：



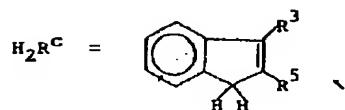
【0044】



【0045】 (X= Cl, Br, I, 0-トシリル基)

【0046】

【化14】

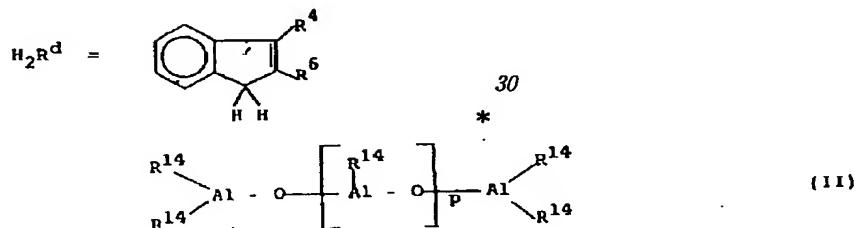


20\* 【0047】 製造方法は文献から公知である；即ち、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0, 320, 762号明細書および実施例参照。

【0048】 本発明に従って使用される助触媒は、式II

【0049】

【化15】



【0050】 [式中、R<sup>14</sup>は互いに同じでも異なっている。よく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基または水素原子でありそしてpは2~50、殊に20~35の整数である。] で表される※



【0052】 [式中、R<sup>14</sup>およびpは上記の意味を有する。] で表される環状の種類のアルミニノキサンである。

【0053】 基R<sup>14</sup>は好ましくは同じであり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【0054】 基R<sup>14</sup>が異なる場合には、メチルと水素原子または場合によってはメチルとイソブチルであり、その際水素原子またはイソブチルは0.01~40%の量

※線状の種類および/または式III

【0051】

【化16】

で存在下にするのが有利である（基R<sup>14</sup>の数）。

【0055】 アルミニノキサンは公知の方法によって色々なルートで製造できる。かゝる方法の一つは、例えばアルミニウム-炭化水素化合物および/またはアルミニウムヒドリド-炭化水素化合物を水（気体、固体、液体または結合した、例えば結晶水）と不活性溶剤（例えばトルエン）中で反応させることより成る。異なるアルキル基R<sup>14</sup>を持つアルミニノキサンを製造する為には、二種類

の異なったアルミニウムトライアルキル ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) を、所望の組成に依存して水と反応させる (S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 およびヨーロッパ特許出願公開第302, 424号明細書参照)。

【0056】アルミニノキサンIIおよびIIIの正確な構造は知られていない。製造方法に無関係に、全てのアルミニノキサン溶液の共通の性質は、遊離状態でまたは付加物として存在する未反応アルミニウム出発化合物の含有量が変化することである。

【0057】メタロセンを重合反応において使用する以前に式IIおよび/または式IIIのアルミニノキサンにて予備活性化することができる。このことが、重合活性を著しく向上させそしてポリマーの粒子形態を改善させる。

【0058】遷移金属化合物の予備活性化は溶液状態で実施する。メタロセンは、不活性炭化水素中にアルミニノキサンを溶解した溶液に溶解するのが特に有利である。適する不活性炭化水素は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である。トルエンを使用するのが有利である。

【0059】溶液中のアルミニノキサンの濃度は約1重量%乃至飽和限界までの範囲、殊に5~30重量%の範囲内である(それぞれの重量%は溶液全体を基準とする)

。メタロセンは同じ濃度で使用することができる。しかしながら 1mol のアルミニノキサン当たり  $10^{-4} \sim 1$  mol の量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は 5 分~60 時間、殊に 5~60 分である。予備活性化は  $-78 \sim 100^\circ C$ 、殊に  $0 \sim 70^\circ C$  の温度で実施する。

【0060】メタロセンは予備重合してもまたは担体に適用してもよい。予備重合の為には、重合で用いるオレフィンまたは重合で用いるオレフィンの1種類を用いるのが有利である。

【0061】適する担体には例えばシリカーゲル、アルミナ、固体のアルミニノキサンまたは他の無機系担体がある。他の適する担体には細かいポリオレフィン粉末がある。

【0062】本発明の方法の有利な実施形態は、アルミニノキサンの代わりにまたはアルミニノキサンの他に式  $R_x NH_{4-x} BR'$  または式  $R_3 PHBR'$  の塩様化合物を助触媒として使用することを含む。これらの式中、  $x$  は 1、2 または 3 であり、基  $R$  は互いに同じでも異なっていてもよく、アルキルまたはアリール基でありそして  $R'$  は弗素化されていてもまたは部分的に弗素化されていてもよいアリール基である。この場合には、触媒はメタロセンと上記化合物の一種との反応生成物より成る(ヨーロッパ特許出願公開第277, 004号明細書および製造例CおよびF参照)。

【0063】オレフィン中に存在する触媒毒を除く為に、アルミニウム-アルキル、例えば  $AlMe_3$  または  $AlEt_3$  を用いて精製するのが有利である。この精製は重合系自体において実施してもよいしまたはオレフィンを重合系に導入する以前にアルミニウム化合物と接触

させ、次いで再び分離する。

【0064】重合または共重合体は公知の様に、溶液状態、懸濁状態または気相中で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で  $0 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは  $30 \sim 80^\circ C$  の温度で実施する。式  $R - CH = CH - R$  で表されるオレフィンを重合または共重合する。この式中、  $R$  および  $R'$  は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数 1~14 のアルキル基である。しかしながら  $R$  および  $R'$  はそれらが結合する C-原子と一緒に環を形成していてもよい。この種のオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテン、ノルボルネンまたはノルボルナジエンがある。プロピレンおよびエチレンを重合するのが特に有利である。

【0065】必要な場合には、水素を分子量調整剤として添加する。重合系の全圧は  $0.5 \sim 100 \text{ bar}$  である。特に工業的に興味の持たれる  $5 \sim 64 \text{ bar}$  の圧力範囲内で重合するのが有利である。

【0066】ここでは、メタロセンは、  $1 \text{ dm}^3$  の溶剤あるいは  $1 \text{ dm}^3$  の反応器容積当たり遷移金属に関して  $10^{-3} \sim 10^{-8}$  モル、殊に  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  モルの濃度で使用する。アルミニノキサンは、  $1 \text{ dm}^3$  の溶剤あるいは  $1 \text{ dm}^3$  の反応器容積当たり  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  モル、殊に  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  モルの濃度で使用する。しかしながら原則として更に高濃度も可能である。

【0067】重合を懸濁重合または溶液重合として実施する場合には、チグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤を用いる。例えば反応を脂肪族-または脂環式炭化水素中で実施する。挙げることのできるかゝる脂肪族-または脂環式炭化水素中で実施する。これらの例としては、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0068】更に、ガソリン留分または水素化ジーゼル油留分も使用できる。トルエンも使用できる。重合を液状のモノマー中で実施するのが有利である。

【0069】もし不活性溶剤を用いる場合には、モノマーを気体または液体として配量供給する。

【0070】重合は、本発明で使用する触媒系が時間の経過と共に重合活性が僅かしか下がらないことが判っているので、所望の時間実施することができる。

【0071】本発明の方法では、記載したメタロセンが工業系に興味の持てる  $30 \sim 80^\circ C$  の温度範囲において高分子量、高い立体特異性および良好な粒子形態を持つポリマーを製造する。

【0072】特に本発明のジルコノセン類は、従来技術においてはハフノセン類でしかもたらすことが出来なかった分子量範囲をもたらす。しかしながらこれらは低い重合活性および非常に高い触媒費用が掛かるという欠点があり、これらを用いて製造したポリマーは悪い粉末形

態を有している。

【実施例】以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

VN=粘度数 (cm<sup>3</sup> / g)

M<sub>w</sub>=重量平均分子量 [g / mol] ; 分子量はゲルバーミッショニ・クロマトグラフィーを用いて測定する。

M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>=分子量分散性; 分子量はゲルバーミッショニ・クロマトグラフィーを用いて測定する。

m. p. =DSCで測定した融点 (20°C/分の加熱-冷却速度)

II =<sup>13</sup>C-NMR-分光分析法で測定したアイソタクチック指数 (II = m + 1/2 mr)

BD=ポリマー嵩密度 (g / cm<sup>3</sup>)

MF1 (230 / 5)=メルトフローインデックス (DIN 53, 735) に従って測定; g / 10分)

実施例で使用するメタロセン類の合成:

出発物質: 出発物質として使用されるインデニルH<sub>2</sub> R およびH<sub>2</sub> R の製造は以下に従ってまたは下記文献と同様に実施する: J. Org. Chem. , 49 (1984) 4226~4237; J. Chem. Soc. , Perkin II, 1981, 403~408; J. Am. Chem. Soc. , 106 (1984), 6702; J. Am. Chem. Soc. , 65 (1943), 567; J. Med. Chem. , 30 (1987), 1303~1308; Chem. Ber. 85 (1952), 57~85。

【0073】キレート-リガンドのLiR - (CR<sup>8</sup> R<sup>9</sup>) - R<sup>7</sup> - (CR<sup>8</sup> R<sup>9</sup>) - R Li の製造は原則として下記文献に記載されている: Bull. Soc. Chim. , 1967, 2954; J. Am. Chem. Soc. , 112 (1990), 2030~2031; 同 110 (1988) 6255~6256; 同 109 (1987), 6544~6545; J. Organomet. Chem. , 322 (1987), 65~70; New. J. Chem. 14 (1990), 499~503 頁。

#### I) 2-Me-インデンの合成

110. 45g (0. 836 mol) の2-インダノンを500 cm<sup>3</sup> のジエチルエーテルに溶解しそして290 cm<sup>3</sup> の3N (0. 87 mol) の精製メチルーグリニヤール溶液を、静かな還流が生じるように滴加する。静かな還流下に2時間煮沸した後に、混合物を氷/塩化水素酸-混合物に注ぎそして塩化アンモニウムでpH 2~3に調整する。有機相を分離し、NaHCO<sub>3</sub> および塩化ナトリウム溶液で洗浄しそして乾燥する。98g の粗生成物の (2-ヒドロキシ-2-メチルインダン) が得られる。このものは更に精製しない。

【0074】この生成物を500 cm<sup>3</sup> のトルエンに溶解しそして3g のp-トルエンスルホン酸と一緒に水の分離下に、水が完全に除かれるまで加熱し、混合物を蒸

発処理し、残留物をジクロロメタンに取り、その溶液をシリカゲルで滤過しそして滤液を減圧下に蒸留する (80°C / 10 mbar)。収量: 28. 49g (0. 22 mol; 26%)。

【0075】この化合物の合成は下記文献にも記載されている: C. F. Koelsch, P. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. , 65 (1943)、第567~573頁。

#### II) (2-Me-インデン)<sub>2</sub> SiMe<sub>2</sub> の合成

13g (100 mol) の2-Me-インデンを400 cm<sup>3</sup> のジエチルエーテルに溶解し、そして62. 5 cm<sup>3</sup> の1. 6N (100 mmol) のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を氷での冷却下に1時間に亘って滴加し、その後に攪拌を約35°Cで1時間続ける。

【0076】50 cm<sup>3</sup> のEt<sub>2</sub>O中に6. 1 cm<sup>3</sup> (50 mmol) のジメチルジクロロシランを最初に取り、このリチオ塩 (lithio salt) 溶液を0°Cで5時間に亘って滴加し、室温で夜通し攪拌しそしてこの混合物を週末中放置する。

【0077】沈澱した固体を滤過し、滤液を蒸発処理して乾燥させる。生成物を少量づつのn-ヘキサンを用いて抽出処理し、抽出物を滤過しそして蒸発処理する。5. 7g (18. 00 mmol) の白色の結晶が得られる。母液を蒸発処理し、次いでカラム-クロマトグラフィーで精製する [n-ヘキサン/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (9: 1) 容量部]。2. 5g (7. 9 mmol; 52%) の生成物が (異性体混合物として) 得られる。

【0078】 $r_f$  [SiO<sub>2</sub>; n-ヘキサン/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (9: 1) 容量部] = 0. 37 <sup>1</sup>H-NMRスペクトルは異性体混合物を予想させるシグナルを示す (シフトおよび積分比)。

#### III) (2-Me-インデン)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> の合成

3g (23 mmol) の2-Me-インデンを50 cm<sup>3</sup> のTHFに溶解し、14. 4 cm<sup>3</sup> の1. 6N (23. 04 mmol) のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を滴加しそして攪拌を65°Cで1時間実施する。その後に1ml (11. 5 mmol) の1, 2-ジプロモエタンを-78°Cで添加し、そしてその混合物を室温に加温しそして5時間攪拌する。蒸発処理しそして次にカラム-クロマトグラフィーで精製する [SiO<sub>2</sub>; n-ヘキサン/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (9: 1) 容量部]。

【0079】生成物含有留分を一緒にし、蒸発処理し、残留物を乾燥エーテルに取り、この溶液をMgSO<sub>4</sub> で乾燥し、滤過しそして溶剤をストリッピングで除く。

【0080】収量: 1. 6g (5. 59 mmol; 49%) の異性体混合物、 $r_f$  [SiO<sub>2</sub>; n-ヘキサン/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (9: 1) 容量部] = 0. 46 <sup>1</sup>H-NMRスペクトルはシグナル-シフトおよび積分で異性体混合物を予想させる。

A) *rac*-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドの合成  
1. 6.8g (5.31mmol) のキレート-リガンドのジメチルシリル(2-メチルインデン)<sub>2</sub>を50cm<sup>3</sup>のTHFに添加し、6.63cm<sup>3</sup>の1.6N (10.61mmol) のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液を滴加する。この添加は室温で0.5時間に亘って実施する。この混合物を約35°Cで2時間攪拌する。その後に溶剤を減圧下にストリッピングで除き、残留物をn-ペンタンと一緒に攪拌しそして固体を濾過しそして乾燥する。

【0081】こうして得られるジリチオ(dilithio)塩を-78°Cで、50cm<sup>3</sup>のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中に1.24g (5.32mmol) のZrCl<sub>4</sub>を懸濁させた懸濁液に添加し、この混合物をこの温度で3時間攪拌する。室温で夜通し加温した後に混合物を蒸発処理する。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは少量のZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>の他に*rac*/メソ混合物を示している。n-ペンタンとの攪拌および乾燥の後に、固体の黄色残留物をTHF中に懸濁させ、濾過しそしてNMRスペクトロスコピィーによって検査する。これら三つの操作を数回繰り返す。最後に0.35g (0.73mmol; 14%) の生成物が得られ、この生成物では<sup>1</sup>H-NMRによると、*rac*型が17:1より多い濃度である。

【0082】この化合物は正確な元素分析を示しそして次のNMRシグナルを示す(CDCl<sub>3</sub>、100MHz) : δ = 1.25 (s, 6H, Si-Me) ; 2.18 (s, 6H, 2-Me)、6.8 (s, 2H, 3-H-Ind) ; 6.92~7.75 (m, 8H, 4-7-H-Ind)。

B) *rac*-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルの合成  
1.3cm<sup>3</sup>の1.6N (2.08mmol) の精製MeLi溶液を、40cm<sup>3</sup>のEt<sub>2</sub>O中の0.24g (0.58mmol) の*rac*-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドに-50°Cで滴加し、そして攪拌を-10°Cで2時間実施する。n-ペンタンに溶剤を交換した後に、室温で1.5時間攪拌を継続する。正確な元素分析にて0.19g (0.44mmol; 81%) の昇華物が得られる。

C) *rac*-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルと[Bu<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]との反応  
0.17g (0.39mmol) の*rac*-ジメチルシリル(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルを、25cm<sup>3</sup>のトルエン中の0.18g (0.36mmol) の[Bu<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]に0°Cで添加する。この混合物を、1時間に亘って攪拌しながら室温に加温する。濃く着色したこの混合物を次いで蒸発処理して乾燥させ

る。

【0083】この反応混合物のアリコートを重合に使用する。

D) *rac*-エチレン(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドの合成

14.2cm<sup>3</sup>の2.5N (35.4mmol) のn-ブチルLi/n-ヘキサン溶液を、200cm<sup>3</sup>のTHF中の5.07g (17.7mmol) のリガンドのエチレン(2-メチルインデン)<sub>2</sub>に室温で1時間に亘って添加し、次に攪拌を約50°Cで3時間実施する。とかくする内に生じる沈澱物を再び溶解状態にする。この溶液を夜通し放置する。250cm<sup>3</sup>のTHF中の6.68gの(17.7mol) のZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>を上記のジリチオ塩溶液と同時に、約50cm<sup>3</sup>のTHFに50°Cで滴加し、次いで攪拌をこの温度で20時間に亘って実施する。蒸発残留物のトルエン抽出物を蒸発処理する。残留物を少量のTHFで抽出処理した後に、再結晶処理をトルエンで行う。0.44g (0.99mmol; 5.6%) の生成物が得られ、その際に*rac*型は15:1より多い濃度に濃厚化される。

【0084】この化合物は正確な元素分析を示しそして次のNMRシグナルを示す(CDCl<sub>3</sub>、100MHz) : δ = 2.08 (2s, 6H, 2-Me) ; 3.45~4.18 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)、6.65 (2H, 3-H-Ind) ; 7.05~7.85 (m, 8H, 4-7-H-Ind)。

E) *rac*-エチレン(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルの合成

1.5cm<sup>3</sup>の1.6N (2.4mmol) の精製MeLi溶液を、40cm<sup>3</sup>のEt<sub>2</sub>O中の0.31g (0.68mmol) の*rac*-エチレン(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドに-50°Cで添加し、そして攪拌を-40°Cで2時間実施する。n-ペンタンに溶剤を交換した後に、室温で1.5時間攪拌を実施し、この混合物を濾過しそして濾液を蒸発処理する。正確な元素分析にて0.22g (0.54mmol; 80%) の昇華物が得られる。

F) *rac*-エチレン(2-Me-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルと[Bu<sub>3</sub>NH][B(p-トリル)<sub>4</sub>]との反応

0.13g (0.32mmol) の*rac*-エチレン(2-メチル-1-インデニル)<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルを、20cm<sup>3</sup>のトルエン中の0.16g (0.28mmol) の[Bu<sub>3</sub>NH][B(p-トリル)<sub>4</sub>]に添加し、攪拌を1時間に亘って室温で実施する。溶剤をストリッピング除去し、次いで減圧下に乾燥させる。

【0085】この反応混合物のアリコートを重合に使用する。

乾燥した  $24 \text{ dm}^3$  反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、 $12 \text{ dm}^3$  の液状プロピレンで満たす。

【0087】次に、 $35 \text{ cm}^3$  のメチルアルミニオキサンートルエン溶液 ( $52 \text{ mmol}$  の A 1 に相当する、平均オリゴマー度  $n = 1.7$ ) を添加し、この混合物を  $30^\circ\text{C}$  で 15 分攪拌する。

【0088】これと同時に、 $6.9 \text{ mg}$  ( $0.015 \text{ mmol}$ ) の rac-エチレン ( $2-\text{Me}-1-\text{インデニル}$ )<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを、 $13.5 \text{ cm}^3$  のメタロセン-トルエン溶液 ( $= 20 \text{ mmol}$  の A 1) に溶解しそして 15 分間放置することによって予備活性化する。

【0089】次いでこの溶液を反応器に導入しそして重合系を供給熱 ( $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ) によって  $70^\circ\text{C}$  に加熱しそして重合系を冷却によって 1 時間、 $70^\circ\text{C}$  に維持する。過剰のガス状モノマーを逃がすことによって重合を中止する。 $1.56 \text{ kg}$  のポリプロピレンが得られる。従つてメタロセンの活性は  $226 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時 (h) である。

【0090】 $\text{VN} = 67 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 58,900 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.0$ 、 $\text{II} = 95.9\%$ 、 $\text{BD} = 350 \text{ g/cm}^3$ 。

#### 【0091】実施例 2

実施例 1 を繰り返すが、 $10.1 \text{ mg}$  ( $0.023 \text{ mmol}$ )

比較例	重合温度 ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{VN} (\text{cm}^3 / \text{g})$	$M_v (\text{g/mmol})$
A	70	30	19,900
B	50	46	38,500
C	30	60	48,700

これらの比較例は、分子量の増加に関しての、インデニル-リガンドの 2-位の置換基の影響を実証している。

#### 【0098】実施例 4

実施例 1 の手順に従うが、 $4.0 \text{ mg}$  ( $0.008 \text{ mmol}$ ) の rac-ジメチルシリル ( $2-\text{メチル}-1-\text{インデニル}$ )<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。メタロセン活性は  $293 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時 (h) である。

【0099】 $\text{VN} = 171 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 197,000 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.5$ 、 $\text{II} = 96.0\%$ 、 $\text{MFI} (230/5) = 43.2 \text{ g / 10 分}$ 、 $\text{BD} = 460 \text{ g/dm}^3$ 、 $\text{m. p.} = 145^\circ\text{C}$ 。

#### 【0100】実施例 5

実施例 1 の手順に従うが、 $6.0 \text{ mg}$  ( $0.013 \text{ mmol}$ ) の rac-ジメチルシリル ( $2-\text{メチル}-1-\text{インデニル}$ )<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。

【0101】重合温度は  $60^\circ\text{C}$  でそして重合時間は 1 時間である。メタロセン活性は  $178 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時である。

【0102】 $\text{VN} = 217 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 297,$

\* o 1) のメタロセンを使用しそして重合を  $50^\circ\text{C}$  で実施する。

【0092】 $0.51 \text{ kg}$  のポリマーが得られ、これは  $50.5 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時のメタロセン活性に相当する。

【0093】 $\text{VN} = 100 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 108,500 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.2$ 、 $\text{II} = 96.4\%$ 、 $\text{MFI} (230/5) = 210 \text{ g / 10 分}$ 。

#### 【0094】実施例 3

実施例 1 を繰り返すが、 $10.5 \text{ mg}$  ( $0.023 \text{ mmol}$ ) のメタロセンを使用しそして重合を  $30^\circ\text{C}$  で 10 時間実施する。

【0095】 $1.05 \text{ kg}$  のポリマーが得られ、これは  $10.0 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時のメタロセン活性に相当する。

【0096】 $\text{VN} = 124 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 157,000 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.2$ 、 $\text{II} = 96.3\%$ 、 $\text{MFI} (230/5) = 104 \text{ g / 10 分}$ 。

#### 【0097】比較例 A~C

重合を実施例 1 ~ 3 と同様に実施するが、メタロセンとして rac-エチレン-ビース-インデニル-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。得られるポリマー生成物の粘度数および分子量は以下の通りである：

30  $0.00 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.3$ 、 $\text{II} = 96.4\%$ 、 $\text{MFI} (230/5) = 12.9 \text{ g / 10 分}$ 、 $\text{m. p.} = 148^\circ\text{C}$ 。

#### 【0103】実施例 6

実施例 1 の手順に従うが、 $2.4 \text{ mg}$  ( $0.0052 \text{ mmol}$ ) の rac-ジメチルシリル ( $2-\text{メチル}-1-\text{インデニル}$ )<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。重合温度は  $50^\circ\text{C}$  でそして重合時間は 3 時間である。メタロセン活性は  $89 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン)  $\times$  時である。

【0104】 $\text{VN} = 259 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 342,500 \text{ g/mmol}$ 、 $M_v / M = 2.1$ 、 $\text{II} = 96.8\%$ 、 $\text{MFI} (230/5) = 8.1 \text{ g / 10 分}$ 、 $\text{m. p.} = 150^\circ\text{C}$ 。

#### 【0105】実施例 7

実施例 1 の手順に従うが、 $9.9 \text{ mg}$  ( $0.021 \text{ mmol}$ ) の rac-ジメチルシリル ( $2-\text{メチル}-1-\text{インデニル}$ )<sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。

【0106】重合温度は  $30^\circ\text{C}$  でそして重合時間は 2 時間である。メタロセン活性は  $26.5 \text{ kg (PP) / g}$

21

(メタロセン) ×時である。

【0107】  $VN = 340 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 457$ ,  $0.000 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.4$ ,  $II = 96.0\%$ ,  $MFI (230/5) = 2.5 \text{ g} / 10 \text{ 分, m.p.} = 153^\circ\text{C}$ 。

【0108】実施例8

乾燥した  $24 \text{ dm}^3$  反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、芳香族化合物が除かれておりそして  $100 \sim 120^\circ\text{C}$  の沸点範囲を有している  $6 \text{ dm}^3$  のガソリン留分と  $6 \text{ dm}^3$  の液状プロピレンとで満たす。次に、 $35 \text{ cm}^3$  のメチルアルミニオキサン-トルエン溶液 ( $52 \text{ mmol}$  の A1 に相当する、平均オリゴマー度  $n = 17$ ) を添加し、この混合物を  $30^\circ\text{C}$  で 30 分攪拌する。

【0109】これと同時に、 $14.7 \text{ mg}$  ( $0.031 \text{ mmol}$ ) の  $\text{rac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド}$  を、 $1.3.5 \text{ cm}^3$  のメタロセン-トルエン溶液 ( $= 20 \text{ mmol}$  の A1) に溶解しそして 30 分間放置することによって予備活性化する。

【0110】次いでこの溶液を反応器に導入しそして重合系を冷却によって 1 時間  $50^\circ\text{C}$  に維持する。重合を 5 \*

比較例	重合温度 [°C]	$VN [\text{cm}^3 / \text{g}]$	$M_v [\text{g/mol}]$
D	70	47	37, 500
E	50	60	56, 000
F	30	77	76, 900

これらの比較例は、分子量の増加に関しての、インデニル-リガンドの 2-位の置換基の影響を実証している。

【0116】実施例10

乾燥した  $16 \text{ dm}^3$  反応器を窒素でフラッシュ洗浄する。 $40 \text{ dm}^3$  ( $2.5 \text{ bar}$  に相当する) の水素および最後に  $10 \text{ dm}^3$  の液状プロピレンおよび  $29.2 \text{ cm}^3$  のメチルアルミニオキサンのトルエン溶液 ( $40 \text{ mmol}$  の A1 に相当する、平均オリゴマー度  $n = 17$ ) を配量供給し、攪拌を  $30^\circ\text{C}$  で 10 分実施する。

【0117】これと同時に、 $2.7 \text{ mg}$  ( $0.006 \text{ mmol}$ ) の  $\text{rac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジクロライド}$  を、 $1.1.2 \text{ cm}^3$  のメタロセンのトルエン溶液 ( $= 20 \text{ mmol}$  の A1) に溶解しそして 10 分後に反応器に導入する。重合は  $50^\circ\text{C}$  に加熱した後に 3 時間実施する。重合を、 $\text{CO}_2$  ガスを添加しそして過剰のガス状モノマーを逃がすことによって中止する。メタロセンの活性は  $10.2.9 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン) ×時である。

【0118】 $VN = 25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 8,500 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.4$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  によるとオレフィン末端鎖がない、 $II = 97.8\%$ ,  $m.p. = 149^\circ\text{C}$ 。

【0119】実施例11

実施例10を繰り返すが、 $5.0 \text{ mg}$  ( $0.011 \text{ mmol}$ )

22

\*  $0 \text{ cm}^3$  のイソプロパノールの添加によって中止する。

【0111】メタロセンの活性は  $15.9.2 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン) ×時である。

【0112】 $VN = 188 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 240,000 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.1$ ,  $II = 96.0\%$ ,  $MFI (230/5) = 28.6 \text{ g} / 10 \text{ 分, m.p.} = 149^\circ\text{C}$ 。

【0113】実施例9

実施例8を繰り返すが、 $15.2 \text{ mg}$  ( $0.032 \text{ mmol}$ ) のメタロセンを使用し、重合時間は 2 時間でありそして重合温度は  $30^\circ\text{C}$  である。メタロセン活性は  $24.0 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン) ×時である。

【0114】 $VN = 309 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 409,000 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.3$ ,  $II = 97.0\%$ ,  $MFI (230/5) = 3.5 \text{ g} / 10 \text{ 分, m.p.} = 153^\circ\text{C}$ 。

【0115】比較例D～F

重合を実施例4、6 および 7 と同様に実施するが、メタロセンとしてジメチルシリル-ビスインデニル-ジルコニウム-ジクロライドを使用する。得られるポリマー生成物の粘度数および分子量は以下の通りである：

$\text{o 1) の rac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジメチルを用いて} 1.6 \text{ dm}^3$  ( $1 \text{ bar}$  に相当する) の水素を使用する。

【0120】重合は  $60^\circ\text{C}$  で 50 分実施する。メタロセン活性は  $20.4 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン) ×時である。

【0121】 $VN = 47 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 41,100 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.2$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  によるとオレフィン末端鎖がない、 $II = 96.9\%$ ,  $m.p. = 148^\circ\text{C}$ 。

【0122】実施例12

$4.2 \text{ mg}$  ( $0.01 \text{ mmol}$ ) の  $\text{rac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウム-ジメチル}$  を用いて実施例11を繰り返す。しかしながら重合温度は  $70^\circ\text{C}$  でそして重合時間は 1 時間である。メタロセン活性は  $35.4 \text{ kg (PP) / g}$  (メタロセン) ×時である。

【0123】 $VN = 38 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $M_v = 34,900 \text{ g/mol}$ ,  $M_v / M = 2.1$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  によるとオレフィン末端鎖がない、 $II = 96.7\%$ ,  $m.p. = 146^\circ\text{C}$ 。

【0124】実施例10～12は、本発明の重合法を使用した場合に、水素によって分子量を良好に調整できることを示している。

## 【0125】実施例13

実施例11を繰り返すが、水素を使用しない。メタロセン活性は182.4 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0126】VN=210 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 288, 000 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, II=96.2 %。

## 【0127】実施例14

実施例11を繰り返すが、4.2 mg (0.01 mmol) のrac-エチレン (2-メチル-1-インデニル) <sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルを使用する。メタロセン活性は144.3 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0128】VN=16 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 8, 900 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.0, II=96.0 %。

## 【0129】実施例15

乾燥した24 dm<sup>3</sup> 反応器を窒素でフラッシュ洗浄そして12 dm<sup>3</sup> の液状プロピレンおよび4.0 cm<sup>3</sup> のメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (6 mmolのA1に相当する、平均オリゴマー度n=17) を充填し、攪拌を30°Cで15分実施する。rac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル) <sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルと [Bu<sub>3</sub> NH] [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]との2.5 cm<sup>3</sup> の反応混合物——この混合物はメタロセン合成のC) のセクションに記載されており、17 mg (0.04 mmol) のメタロセンに相当する——を反応容器に配量供給する。重合は50°Cで1時間実施する。メタロセンの活性は61.4 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0130】VN=238 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 328, 500 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, II=96.0 %。

## 【0131】実施例16

実施例15を繰り返すが、rac-エチレン (2-メチル-1-インデニル) <sub>2</sub>-ジルコニウム-ジメチルと [Bu<sub>3</sub> NH] [B(p-トリル)<sub>4</sub>]との2.5 cm<sup>3</sup> の反応混合物——この混合物はメタロセン合成のF) のセクションに記載されており、16.3 mg (0.04 mmol) のメタロセンに相当する——を使用する。メタロセン活性は42.9 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0132】VN=105 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 110, 500 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.3, II=96.0 %。

## 【0133】実施例17

実施例15を繰り返すが、トリメチルアルミニウムのトルエン溶液 (8 mmolのA1に相当する) をメチルアルミノキサン溶液の代わりに使用する。メタロセン活性は55.3 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0134】VN=264 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 367, 000 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.3, II=96.2 %。

## 【0135】実施例18

実施例17を繰り返すが、トリメチルアルミニウムを重合で使用しない。

【0136】用いたプロピレンを重合系に添加する前にトリエチルアルミニウムと一緒に精製し (1 mmolのA1 Et<sub>3</sub> /cm<sup>3</sup> のプロピレン) そして反応生成物およびA1 Et<sub>3</sub> を蒸留によって分離する。メタロセン活性は56.9 kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0137】VN=278 cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 362, 000 g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.3, II=96.3 %。

## 【0138】実施例19

乾燥した16 dm<sup>3</sup> 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして、芳香族化合物が除かれておりそして100~120°Cの沸点範囲を有している10 dm<sup>3</sup> のガソリン留分を20°Cで導入する。

【0139】容器の気体空間を次いで2 barのエチレンの圧入および放圧によって、フラッシュ洗浄に用いた窒素を除く。その際この操作を5回実施する。

【0140】その後に、トルエンに溶解した30 cm<sup>3</sup> のメチルアルミノキサン溶液 (=4.5 mmolのA1に相当する、凝固点降下法で測定した分子量 750 g/mol) を添加する。

【0141】反応器内容物を攪拌下に15分の間、60°Cに加熱そして全体圧をエチレンの導入によって250回転/分の攪拌速度において5 barに調節する。

【0142】これと同時に、2.3 mg (0.005 mmol) のrac-エチレン (2-メチル-1-インデニル) <sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを、20 cm<sup>3</sup> のメタロセンのトルエン溶液に溶解そして15分間放置することによって予備活性化する。次いでこの溶液を反応器に導入そして重合系を70°Cにそして適当に冷却することによって1時間の間、この温度を維持する。全体圧をエチレンを適当に供給することによってこの時間の間、5 barに維持する。

【0143】420 g のポリプロピレンが得られ、これは182.6 kg (PP) /g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。粘度数は300 cm<sup>3</sup> /g である。

## 【0144】比較例G

重合を、実施例19と同様な条件のもとで、メタロセンとしてrac-エチレン (1-インデニル) <sub>2</sub>-ジルコニウム-ジクロライドを用いて実施する。210 cm<sup>3</sup> /g の粘度数のポリエチレンが得られる。

【0145】この比較例は、分子量の増加に関してのインデニル-リガンドの2-位の置換基の影響を実証して

いる。

**【0146】実施例20**

実施例7を繰り返すが、使用されるアルミノキンは同じA1濃度および一量のイソブチルメチルアルミノキサンである。メタロセン活性は27.4 kg (PP) /g (メタロセン) × 時であり、 $M_v$  は477, 500 g/mol、 $VN$  は340 cm<sup>3</sup> /g でして  $M_v / M$  は2.2である。イソブチルメチルブチルアルミノキサンは、イソブチル-A1Me<sub>2</sub> およびA1Me<sub>3</sub> の混合をヘブタン中で水と反応させることによって得られ、9 mol 1% のイソブチル単位および91 mol 1% のメチル単位を含有している。

**【0147】実施例21**

実施例7を繰り返すが、使用されるアルミノキンは同じA1濃度および一量のヒドリドメチルアルミノキサン (トルエン中でMe<sub>2</sub>-A1Hと水とを反応させることによって製造される) を使用する。活性は22.9 kg (PP) /g (メタロセン) × 時であり、 $M_v$  は469, 500 g/mol で、 $VN$  は339 cm<sup>3</sup> /g でして  $M_v / M$  は2.0である。

**【0148】実施例22**

乾燥した150 dm<sup>3</sup> 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして、芳香族化合物が除かれておりそして100～120℃の沸点範囲を有している80 dm<sup>3</sup> のガソリン留分を20℃で導入する。その後に、容器の気体空間を2 barのプロピレンの圧入および放圧によって、フラッシュ洗浄で用いた窒素を除く。その際この操作を5回実施する。

**【0149】** 50リットルの液状プロピレンの導入後に、64 cm<sup>3</sup> のメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (=100 mmol のA1に相当する、凝固点降下法で測定した分子量 990 g/mol) を添加しそして反応器内容物を30℃に加熱する。

**【0150】** 水素を配量供給することによって、反応器の気体空間の水素含有量0.3%を達成し、次いで全重合の間、更に配量供給することによって維持する(ガスクロマトグラフィーを介してオンライン監視する)。

**【0151】** 24.3 mgのrac-ジメチルシリル(2-メチル-1-インデニル)、ジルコニウム-ジクロライド(0.05 mmol)を、32 mlのメチルアルミノキサンのトルエン溶液(50 mmol のA1に相当する)に溶解しそして15分後にこの溶液を反応器に導入する。

**【0152】** 反応器を冷却することによって30℃の重合温度に維持しそして、2 barのCO<sub>2</sub>の添加によって重合を中止しそして生じたポリマーを加圧フィルターによって懸濁媒体から分離する。生成物を80℃/200 barで24時間乾燥する。10.5 kgのポリマー粉末が得られる。これは18.0 kg (PP) /g (メタロセン) × 時のメタロセン活性に相当する。

**【0153】**  $VN = 256 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 340$ , 500 g/mol、 $M_v / M = 2.2$ 、II = 97.3%、MFI (230/5) = 5.5 g / 10分、m. p. = 156℃。

**【0154】実施例23**

実施例22を繰り返すが、0.6%のH<sub>2</sub>を気体空間で達成し、20.6 mg (0.043 mmol) のメタロセンを使用しそして重合温度は50℃である。

**【0155】** 19.2 kgのポリマー粉末が得られる。これは38.8 kg (PP) /g (メタロセン) × 時のメタロセン活性に相当する。

**【0156】**  $VN = 149 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 187$ , 500 g/mol、 $M_v / M = 2.3$ 、II = 97.0%、MFI (230/5) = 82 g / 10分、m. p. = 150℃。

**【0157】実施例24**

実施例23を繰り返すが、水素を使用せず、メタロセンの重量は31.0 mg (0.065 mmol) でありそして重合時間は4時間である。

**【0158】** 8.0 kgのポリマー粉末が得られる。これは64.5 kg (PP) /g (メタロセン) × 時のメタロセン活性に相当する。

**【0159】**  $VN = 175 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 229$ , 000 g/mol、 $M_v / M = 2.2$ 、II = 97.1%、MFI (230/5) = 35 g / 10分、m. p. = 150℃。

**【0160】実施例25**

実施例1を繰り返すが、4.1 mg (0.008 mmol) のrac-フェニル(メチル)シリル(2-メチル-1-インデニル)、ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

**【0161】** 1.10 kgのポリプロピレンが得られる。これは269 kg (PP) /g (メタロセン) × 時のメタロセン活性に相当する。

**【0162】**  $VN = 202 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 230$ , 000 g/mol、 $M_v / M = 2.3$ 、II = 97%、MFI (230/5) = 36 g / 10分、m. p. = 147℃。

**【0163】実施例26**

実施例25を11.0 mg (0.02 mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は50℃である。

**【0164】** 1.05 kgのポリプロピレンが得られる。メタロセン活性は95.5 kg (PP) /g (メタロセン) × 時である。

**【0165】**  $VN = 347 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $M_v = 444$ , 000 g/mol、 $M_v / M = 2.5$ 、MFI (230/5) = 5.2 g / 10分、m. p. = 149℃。

**【0166】実施例27**

実施例25を22.5 mg (0.04 mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は30℃である。

【0167】0.57kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は25.3kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0168】VN=494cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 666, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.5, MFI (230/5) = 1.3g /10分, m. p. = 152°C。

【0169】実施例28

実施例1を繰り返すが、5.2mg (0.009mmol) のrac-ジフェニルシリル (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0170】1.14kgのポリプロピレンが得られる。従ってメタロセン活性は219kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0171】VN=298cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 367, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, MFI (230/5) = 7.1g /10分。

【0172】実施例29

実施例28を12.6mg (0.02mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は40°Cである。

【0173】0.44kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は34.9kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0174】VN=646cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 845, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.4, MFI (230/5) = 0.1g /10分, m. p. = 155°C。

【0175】実施例30

実施例1を繰り返すが、17.4mg (0.038mmol) のrac-メチルエチレン (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0176】2.89kgのポリプロピレンが得られる。従って、メタロセン活性は165.9kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0177】VN=138cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 129, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, m. p. = 150°C。

【0178】実施例31

実施例30を15.6mg (0.034mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は50°Cであり、そして重合時間は2時間である。

【0179】2.86kgのポリプロピレンが得られる。従って、メタロセン活性は91.7kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0180】VN=244cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 243, 500g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.1, m. p. = 155°C。

【0181】実施例32

実施例30を50.8mg (0.110mmol) のメタロセンを用いて繰り返すが、重合温度は30°Cである。

る。

【0182】1.78kgのポリプロピレンが得られ、従ってメタロセン活性は17.5kg (PP) /g (メタロセン) ×時である。

【0183】VN=409cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 402, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, MFI (230/5) = 3.5g /10分, m. p. = 160°C。

【0184】実施例33

実施例1を繰り返すが、9.6mg (0.02mmol) のrac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライドをメタロセンとして用いる。

【0185】1.68kgのポリプロピレンが得られる。これは175.0kg (PP) /g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0186】VN=143cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 132, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.3, m. p. = 140°C。

【0187】実施例34

実施例33を繰り返すが、10.4mg (0.021mmol) のメタロセンを用いそして重合温度は50°Cである。

【0188】1.00kgのポリプロピレンが得られる。これは96.2kg (PP) /g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0189】VN=303cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 449, 500g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, m. p. = 145°C。

【0190】実施例35

実施例33を24.5mg (0.049mmol) のメタロセンを用いて30°Cの重合温度で繰り返す。

【0191】0.49kgのポリプロピレンが得られる。これは19.6kg (PP) /g (メタロセン) ×時のメタロセン活性に相当する。

【0192】VN=442cm<sup>3</sup> /g, M<sub>v</sub> = 564, 000g/mol, M<sub>v</sub> /M = 2.2, m. p. = 150°C。

【0193】実施例36

乾燥した24dm<sup>3</sup> 反応器を空素でフラッシュ洗浄し、そして2.4dm<sup>3</sup> (標準状態: S. T. P.) の水素および12dm<sup>3</sup> の液状プロピレンを導入する。

【0194】次に、トルエンに溶解した35cm<sup>3</sup> のメチルアルミノキサン溶液 (52mmolのA1に相当する、平均オリゴマー度p=17) を添加する。

【0195】これと同時に、8.5mg (0.02mmol) のrac-ジメチルシリル (2-メチル-1-インデニル) 2-ジルコニウム-ジクロライドを、トルエンにメチルアルミノキサンを溶解した13.5cm<sup>3</sup> の溶液 (20mmolのA1) に溶解しそして5分間放置することによって予備活性化する。

【0196】次いでこの溶液を反応器に導入する。重合を50gのエチレンの連続的添加下に55℃で1時間実施する。

【0197】メタロセン活性は134kg(C<sub>2</sub> / C<sub>3</sub>コポリマー) / g (メタロセン) × 時である。

【0198】このコポリマーのエチレン含有量は4.3%である。

【0199】VN = 289 cm<sup>3</sup> / g, M<sub>w</sub> = 402, 000 g / mol, M<sub>w</sub> / M = 2.0, MFI (230 / 5) = 7.0 g / 10分。

【0200】エチレンは、独立した単位として実質的に組入れられている (<sup>13</sup>C-NMR、平均ブロック長さC<sub>2</sub> < 1.2)。

#### 【0201】実施例37

乾燥した150dm<sup>3</sup>反応器を実施例22に記載した様に調整しそしてプロピレンおよび触媒を充填する。

【0202】重合は最初の段階では50℃で10時間実施する。

【0203】次の段階で、1kgのエチレンを最初に迅速に添加しそして更に2kgのエチレンを4時間に亘つて連続的に配量供給する。

【0204】21.5kgのブロックコポリマーが得られる。

【0205】VN = 326 cm<sup>3</sup> / g, M<sub>w</sub> = 407, 000 g / mol, M<sub>w</sub> / M = 3.1, MFI (230 / 5) = 4.9 g / 10分。

【0206】このブロックコポリマーは12.5%のエチレンを含有している。

【0207】別々にコポリマー中のエチレン/プロピレン-ゴムの含有量が24%であることが判った。このコポリマーの機械的性質は以下の通りである: 鋼球押込硬度(DIN 53, 456、プレス成形したシート、

140℃で3時間熱処理、132N) : 6.0 Nmm<sup>-2</sup>、切り欠き衝撃強度(ak, DIN 53, 453に従つて射出成形した試験体) 23℃で破壊なし、0℃で39.6 mJ mm<sup>-2</sup>、-40℃で20.1 mJ mm<sup>-2</sup>。

【0208】この生成物は異常な硬度/衝撃強度-関係が卓越しており、構造部材、例えば自動車構成部品(例えばバンパー)に使用できる。この自動車構成部品の分野では、特に低温において、高い衝撃強度と共に高い強靭性が要求されている。

【0209】この明細書中で使っている略字は以下の通りである: M<sub>e</sub> = メチル、E<sub>t</sub> = エチル、B<sub>u</sub> = プチル、P<sub>h</sub> = フェニル、T<sub>H</sub>F = テトラヒドロフラン、P<sub>E</sub> = ポリエチレン、P<sub>P</sub> = ポリプロピレン

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 ウルター・シュバレツク  
ドイツ連邦共和国、リーデルバッハ、ズルツバッヒエル・ストラーセ、63

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン  
ドイツ連邦共和国、リーデルバッハ、ディー・リツターウィーゼン、10

(72)発明者 フォルケル・ドーレ  
ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、ハツテルスハイメル・ストラーセ、15